

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-015041

(43)Date of publication of application : 17.01.1995

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 05-157219

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 28.06.1993

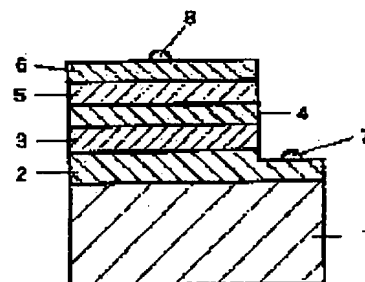
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI
MUKAI TAKASHI

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT OF GALLIUM NITRIDE BASED COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To make a gallium nitride based compound semiconductor layer emit light uniformly in the surface and improve light emission output, by adjusting the carrier concentration of an N-type gallium nitride based semiconductor layer and/or a P-type gallium nitride based compound semiconductor layer, so as to be small in accordance with the distance nearer from a light emitting layer.

CONSTITUTION: The following are laminated on a substrate 1; an N+ type GaN layer 2 as an N-type gallium nitride based compound semiconductor layer, and an N-type Ga₁-YAl₁YN layer 3 whose carrier concentration is smaller than the N+ type GaN layer 2. The value of Y is adjusted in the range of $0 \leq Y < 1$. An In_XGa_{1-X} layer 4 as a light emitting layer is laminated where the value of X is adjusted in the range of $0 < X < 1$. As a P-type gallium nitride based compound semiconductor layer, a P-type Ga₁-ZAl₁ZN layer 5 and a P+ type GaN layer 6 whose carrier concentration is larger than the P-type Ga₁-ZAl₁ZN layer 5 are laminated. The value of Z is adjusted in the range of $0 \leq Z < 1$. Thereby a current can be made to flow uniformly in the whole part of the active layer, and uniform light emission is realized.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2785254

[Date of registration]

29.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right] :

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-15041

(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 L 33/00

識別記号 庁内整理番号
C 7376-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-157219

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 向井 孝志

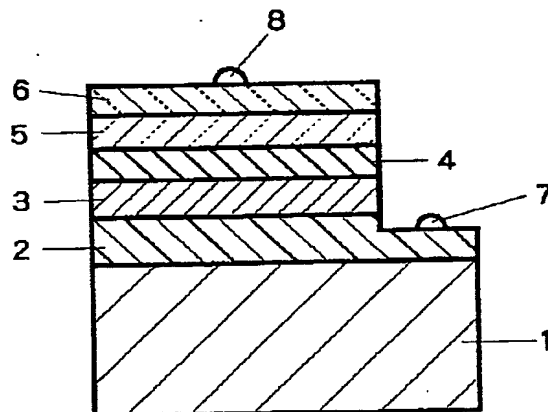
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57) 【要約】

【目的】 新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、窒化ガリウム系化合物半導体層を面内均一に発光させ、発光素子の発光出力を向上させるとともに、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子のV_fを低下させ、発光効率を向上させるp-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体を用いて発光素子の輝度、および発光出力を向上させる。

【構成】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間にn型In_xGa_{1-x}N (0<x<1)層を発光層として具備するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層、および/または前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層のキャリア濃度が、前記In_xGa_{1-x}N層に接近するにつれて、低く調整されている。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間にn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)層を发光層として具備するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層、および／または前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層のキャリア濃度が、前記 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層に接近するにつれて、小さくなるように調整されていることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層は、キャリア濃度の大きい n^+ 型Ga N 層と、 n^+ 型Ga N 層よりもキャリア濃度の小さいn型Ga $\text{Al}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq y < 1$)層とからなることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層は、キャリア濃度の大きい p^+ 型Ga N 層と、 p^+ 型Ga N 層よりもキャリア濃度の小さいp型Ga $\text{Al}_{1-z}\text{Al}_z\text{N}$ ($0 \leq z < 1$)層とからなることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 前記n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は、n型ドーパントとp型ドーパントとがドーピングされてn型とされていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項5】 前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層は400℃以上でアニーリングされて低抵抗化されていることを特徴とする請求項1、または請求項3に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧(V_f)が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【従来の技術】Ga N 、GaAl N 、InGa N 、InAlGa N 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが1.95eV～6eVまで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0002】MIS構造の発光素子の一例として、特開平3-252176号公報、特開平3-252177号公報、特開平3-252178号公報において、n型窒化ガリウム系化合物半導体層を、i層に近い順から低キャリア濃度のn層と、高キャリア濃度の n^+ 層との2層構造とする技術、および／またはi層の不純物濃度をn層に近い順から低不純物濃度のi層と、高不純物濃度の

i $^+$ 層と2層構造とする技術が開示されている。しかしながら、これらMIS構造の発光素子は発光強度、発光出力が非常に低く、さらに高抵抗なi層を发光層としているため順方向電圧(V_f)が20V以上と高いため発光効率が悪く、実用化するには不十分であった。

【0003】一方、p-n接合を有する窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子のアイデアとして、例えば、特開昭59-228776号公報では、GaAl N 層を发光層とするダブルヘテロ構造のLEDが提案されており、また、特開平4-209577号公報では、ノンドープのInGa N を发光層とするダブルヘテロ構造のLEDが提案されている。またこれら公報の他、従来p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の発光素子は数々の構造が提案されている。しかしながら、これらの技術は、窒化ガリウム系化合物半導体層のp型化が困難であったため、実現されてはいなかった。

【0004】高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、我々は特願平3-357046号で、i型窒化ガリウム系化合物半導体層を400℃以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】我々は、上記技術により窒化ガリウム系化合物半導体のp型化を行い、初めてp-n接合を用いたダブルヘテロ構造の発光素子を実現したところ、従来提案されていたダブルヘテロ構造では、n型層とp型層との間に電流が均一に流れず、窒化ガリウム系化合物半導体が面内均一に発光しないことを発見した。また、我々の実験によると、積層する窒化ガリウム系化合物半導体の組み合わせ、組成比等の要因で発光出力に大きな差が現れた。しかも、p型窒化ガリウム系化合物半導体に形成する電極のオーミック性が、そのp型層の結晶性、種類等の要因によって左右され、定められた順方向電流に対し、順方向電圧(V_f)が高くなり、発光効率が低下するという問題があった。

【0006】従って、本発明は上記問題点を解決することを目的として成されたものであり第1の目的は、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、窒化ガリウム系化合物半導体層を面内均一に発光させ、発光素子の発光出力を向上させることにあり、第2の目的は、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子のV_fを低下させ、発光効率を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】我々は特定の窒化ガリウム系化合物半導体を发光層とするダブルヘテロ構造の発光素子をさらに改良し、その发光層を挟むn型クラッド層および／またはpクラッド層のキャリア濃度を調整することにより、上記問題を解決できることを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素

(3)

3

子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層と、p型窒化ガリウム系化合物半導体層との間にn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)層を発光層として具備するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子であって、前記n型窒化ガリウム系化合物半導体層、および/または前記p型窒化ガリウム系化合物半導体層のキャリア濃度が、前記 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層に接近するにつれて、小さくなるように調整されていることを特徴とする。

【0008】図1は本発明の一実施例の発光素子の構造を示す模式断面図であり、基板1の上に、n型窒化ガリウム系化合物半導体層（以下、nクラッド層という。）として、 n^+ 型Ga N 層2と、 n^+ GaN層2よりもキャリア濃度の小さいn型Ga $_{1-y}$ Al $_y$ N層3とを積層し、その上に発光層として $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層4を積層し、その上にp型窒化ガリウム系化合物半導体層（以下、pクラッド層という。）として、p型Ga $_{1-z}$ Al $_z$ N層5と、p型Ga $_{1-z}$ Al $_z$ N層よりもキャリア濃度の大きい p^+ 型Ga N 層6とを順に積層したダブルヘテロ構造としている。

【0009】基板1にはサファイア、SiC、Si、ZnO等の材料が使用されるが、通常はサファイアが用いられる。また、 n^+ GaN層2を成長させる前に、基板1の上にGaN、AlN等からなるバッファ層を成長させてもよい。

【0010】図1では、nクラッド層は n^+ 型GaN層2と、n型Ga $_{1-y}$ Al $_y$ N層3とを積層した2層構造としているが、特にこの層を2層構造とする必要はなく、このnクラッド層のキャリア濃度を発光層4に接近するほど小さく調整してあれば、nクラッド層を3層以上積層した多層膜層構造としてもよいことはいうまでもない。好ましくは、最初に成長する層をキャリア濃度の最も大きい n^+ 型GaNとすることにより、結晶性が最も良くなるため、その n^+ 型GaN層の上に成長するn型Ga $_{1-y}$ Al $_y$ N層の結晶性も良くなり発光素子の発光出力が向上する。nクラッド層のキャリア濃度は、窒化ガリウム系化合物半導体にドーピングするSi、Ge、Se、Te、C等のn型ドーパントのドーピング量を適宜変更することにより変化させることができ、前記ドーパントをドーピングして、キャリア濃度を $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。

【0011】発光層3はn型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ とし、X値は0より大きければ特に限定しないが、 $0 < X < 0.5$ の範囲に調整することが好ましい。X値を増加するに従い発光色は短波長側から長波長側に移行し、X値が1付近で赤色にまで変化させることができる。しかしながら、X値が0.5以上では結晶性に優れたInGaNが得られにくくなり、発光効率に優れた発光素子が得られにくくなるため、X値は0.5未満が好ましい。

【0012】また、n型 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層3はノンドープでもn型となる性質があるが、前記したn型ドーパ

4

ト、またはn型ドーパントと、Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等のp型ドーパントとをドーピングしてn型とする方がさらに好ましい。図2は、Znを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドーピングしたn型 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層と、Znを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ およびSiを $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドーピングしたn型 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層とにHe-Cdレーザーを照射して、室温でフォトルミネッセンス(PL)を測定し、それらの発光強度を比較して示す図である。ZnのみをドーピングしたInGaN層のスペクトル強度は実際の強度を10倍に拡大して示している。この図に示すように、Znのみをドーピングしたn型InGaNのPLスペクトル(b)よりも、SiおよびZnをドーピングしたn型InGaNのPLスペクトル(a)の方がその発光強度は(a)の方が10倍以上大きくなり、n型ドーパントとp型ドーパントとを同時にドーピングしてn型としたInGaN層を発光層とする素子が最も発光出力に優れている。なおSiのみを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドーピングした $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 層の発光スペクトルは410nm付近に発光ピークがあり、その発光強度は(a)のおよそ1/2であった。

【0013】図1において、pクラッド層はp型Ga $_{1-z}$ Al $_z$ N層4と、 p^+ 型GaN層5とを積層した2層構造としているが、nクラッド層と同じく、特にこの層を2層構造とする必要はなく、このpクラッド層のキャリア濃度を発光層4に接近するほど小さく調整してあれば、pクラッド層を3層以上積層した多層膜層構造としてもよい。好ましくは、電極を形成する層をキャリア濃度の最も大きい p^+ 型GaNとすることにより、電極材料と好ましいオーミックコンタクトが得られ、発光素子のVfを低下させて、発光効率を向上させることができる。また、pクラッド層のキャリア濃度を変化させるには、前記したp型ドーパントのドーピング量を適宜変更することにより実現でき、キャリア濃度を $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ の範囲に調整することが好ましい。

【0014】さらに、前記pクラッド層は、前にも述べたように我々が先に出願した特願平3-357046号に開示するように、400℃以上でアニーリングすることにより、さらに低抵抗なp型を得ることができ、発光素子の発光出力を向上させることができる。

【0015】

【作用】図1を元に本発明の発光素子の作用を説明する。正電極8と、負電極7に通電すると、電流は高キャリア濃度の p^+ 型GaN層6で面内均一に広がる。電流値を増加させ、ある程度の電界がかかると、 p^+ 型GaN層6に広がった電流は低キャリア濃度のp型Ga $_{1-z}$ Al $_z$ N層にも均一に広がり、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層3を均一に発光させることができる。nクラッド層についても同様の作用があり、nクラッド層を n^+ 型GaN層2とn型Ga $_{1-y}$ Al $_y$ N層3とに分けることにより、InGaN層3に均一に電流が流れて均一な発光が得ら

(4)

5

れ、発光出力を増大させることができる。

【0016】さらに、nクラッド層で最もキャリア濃度の大きい層をGa_{0.9}Al_{0.1}N層と限定することにより、その上に積層するn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の結晶性が向上し、結晶性が向上することにより、発光出力を増大させることができる。

【0017】また、pクラッド層で最もキャリア濃度の大きい層をGa_{0.9}Al_{0.1}N層と限定することにより、そのp⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の上に形成する正電極とのオーミック性が良くなり、V_fを低下させて発光効率を向上させることができる。

【0018】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の発光素子を製造する方法を述べる。

【0019】【実施例1】よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させサファイア基板のクリーニングを行う。

【0020】続いて、温度を510℃まで下げ、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa_{0.9}Al_{0.1}N層よりなるバッファ層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0021】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を3.5μm成長させる。なお、このSiドーブn⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のキャリア濃度は1×10¹⁹/cm³であった。

【0022】続いて、シランガスの流量を少なくして、キャリア濃度1×10¹⁸/cm³のn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.5μm成長させる。このようにして、nクラッド層をキャリア濃度の異なる2層構造とする。

【0023】n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてDEZ（ジエチルジンク）とシランガスとを用い、ZnおよびSiをドーブしたn型In_{0.15}Ga_{0.85}N層を100オングストローム成長させる。

【0024】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGとアンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、Mgをドーブしたp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.2μm成長させる。

【0025】続いてCp2Mgガスの流量を多くして、Mgをp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層よりも多くドーブしたp⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.3μm成長させる。このようにしてpクラッド層をキャリア濃度の異なる2層構造とする。

6

【0026】p⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層、およびp⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層をさらに低抵抗化する。なお、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のキャリア濃度は1×10¹⁶/cm³、p⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層のキャリア濃度は1×10¹⁷/cm³であった。

【0027】以上のようにして得られたウエハーのpクラッド層、n型In_{0.15}Ga_{0.85}N層、およびn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層の一部をエッチングにより取り除き、n⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を露出させ、p⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層と、n⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層とにオーミック電極を設け、500μm角のチップにカットした後、常法に従い発光ダイオードとしたところ、サファイア基板面から観測して全面に均一な発光が得られ、20mAにおいてV_f4.0V、発光出力700μW、発光波長490nm、輝度1.1cdが得られた。

【0028】【実施例2】実施例1において、n型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を成長する際、新たに原料ガスにTMA（トリメチルアルミニウム）を加え、同じくキャリア濃度1×10¹⁸/cm³のSiドーブn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を3.5μm成長させる。

【0029】さらに、p型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を成長する際、新たに原料ガスにTMA（トリメチルアルミニウム）を加え、同じくキャリア濃度1×10¹⁶/cm³のMgドーブp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層を0.2μm成長させる。

【0030】以上の他は実施例1と同様にして青色発光ダイオードを得たところ、同じく均一な全面発光が得られ、20mAにおいてV_f4.0V、発光出力700μW、発光波長490nm、輝度1.1cdであった。

【0031】【実施例3】実施例1において、nクラッド層をキャリア濃度1×10¹⁸/cm³、膜厚4μmのSiドーブn型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層1層とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、同じく均一な全面発光が得られ、20mAにおいてV_f4.2V、発光出力500μW、発光波長490nm、輝度1cdであった。

【0032】【実施例4】実施例1において、pクラッド層をキャリア濃度1×10¹⁷/cm³、膜厚0.5μmのMgドーブp⁺型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層1層とする他は、同様にして青色発光ダイオードを得たところ、同じく均一な全面発光が得られ、20mAにおいてV_f4.2V、発光出力500μW、発光波長490nm、輝度1cdであった。

【0033】【実施例5】実施例1において、pクラッド層をキャリア濃度1×10¹⁶/cm³、膜厚0.2μmのMgドーブp型Ga_{0.9}Al_{0.1}N層1層とする他は同様にして青色発光ダイオードを得たところ、同じく均一な全面発光が得られ、20mAにおいてV_f10V、発光出力500μW、発光波長490nm、輝度1cdであった。V_fが増加したのは、pクラッド層をGa_{0.9}Al_{0.1}Nとしたためにオーミック性が悪くなったからである。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリ

(5)

ウム系化合物半導体発光素子は、n型InGa_{1-x}Nを発光層とするp-n接合のダブルヘテロ構造としているため、従来のMIS構造の発光素子に比して、格段に発光効率、発光出力が増大する。また好ましくはn型InGa_{1-x}N層は、p型ドーパントおよびn型ドーパントがドーパされたn型であれば、さらに発光出力が増大する。

【0035】さらに本発明の発光素子は、InGa_{1-x}N層を挟むnクラッド層、および/またはpクラッド層のキャリア濃度を活性層であるInGa_{1-x}Nに接近するほど小さくしているため、活性層全体に均一に電流が流れ、均一な発光が得られる。発光素子の発光出力を最大にするためには、nクラッド層、pクラッド層とも前記構造とすることが好ましいが、いずれか一方でもよい。このようにクラッド層を変化させることにより、発光素子の発光出力を格段に向上させることができる。また、好ましくpクラッド層の電極形成層をp+Ga_{1-x}N層とすること

により、電極とのオーミック性が良くなりV_fを低下させて発光効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

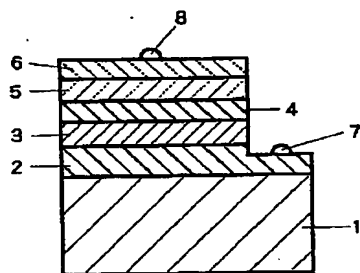
【図1】 本発明の一実施例の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す模式断面図。

【図2】 ドーパントの違いによるn型InGa_{1-x}N層のフォトルミネッセンス強度を比較して示す図。

【符号の説明】

- | | |
|--|---------------|
| 1 基板 | 2 n |
| +型Ga _{1-x} N層 | |
| 3 n型Ga _{1-y} Al _y N層 | 4 n |
| 型In _x Ga _{1-x} N層 | |
| 5 p型Ga _{1-z} Al _z N層 | 6 p |
| +型Ga _{1-x} N層 | |
| 7、8 電極 | |

【図1】



【図2】

